

MEMBER OF OA INSTRUMENT

Publication number: JP2002194163

Publication date: 2002-07-10

Inventor: HIRANO NOBUHIRO; OKA NORITOSHI; SHIMONO TAKESHI

Applicant: DAIKIN IND LTD

Classification:

- **international:** G03G15/20; C08J5/00; C08L27/12; F16C13/00;
G03G15/20; C08J5/00; C08L27/00; F16C13/00; (IPC1-7): C08L27/12; C08J5/00; F16C13/00; G03G15/20;
C08L27/12; C08L53/00

- **European:**

Application number: JP20000397570 20001227

Priority number(s): JP20000397570 20001227

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002194163

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a member of OA instrument which has a coefficient of kinetic friction suitable of transportation of paper while maintaining heat resistance and non-adhesion, more particularly a roll or belt for fixing or pressurizing. **SOLUTION:** A member of OA instrument has a layer of perfloro fluoropolymer (1) having a tensile strength of more than 9 MPa at 200 deg.C and a coefficient of kinetic friction of more than 0.4 at 24 deg.C as a surface layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-194163

(P2002-194163A)

(43)公開日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 27/12

C 0 8 J 5/00

F 1 6 C 13/00

識別記号

CEW

F I

C 0 8 L 27/12

C 0 8 J 5/00

F 1 6 C 13/00

テマコード(参考)

2 H 0 3 3

3 J 1 0 3

4 F 0 7 1

4 J 0 0 2

E

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-397570(P2000-397570)

(22)出願日

平成12年12月27日(2000.12.27)

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 平野暢宏

大阪府摄津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 岡憲俊

大阪府摄津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 100065226

弁理士 朝日奈宗太(外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 O A 機器用部材

(57)【要約】

【課題】 耐熱性および非粘着性を保持しながら用紙の搬送に適した動摩擦係数を有するO A機器用部材、特に定着または加圧ロールまたはベルトを提供する。

【解決手段】 200°Cにおける引張り強度が9 MPa以上で24°Cにおける動摩擦係数が0.4以上であるパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)の層を表面層として有するO A機器用部材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 200°Cにおける引張り強度が9 MPa以上で24°Cにおける動摩擦係数が0.4以上であるパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)の層を表面層として有するOA機器用部材。

【請求項2】 前記パーフルオロ系フッ素ポリマー(I)が、(a)エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBを有するパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーおよび(b)結晶融点またはガラス転移点が150°C以上であるパーフルオロ系フッ素樹脂のブレンド物である請求項1記載のOA機器用部材。

【請求項3】 前記パーフルオロ系フッ素樹脂(b)が、結晶融点またはガラス転移点が250°C以上のパーフルオロ系フッ素樹脂である請求項2記載のOA機器用部材。

【請求項4】 前記パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)中に含まれるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAが、テトラフルオロエチレン50~85モル%とパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)および/またはヘキサフルオロプロピレン15~50モル%とからなるポリマー鎖である請求項2または3記載のOA機器用部材。

【請求項5】 前記パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)中に含まれる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBが、テトラフルオロエチレン85モル%を超え100モル%以下および式(1):

$$CF_2 = CF - R_f^1 \quad (1)$$

(式中、 R_f^1 はCF₃またはOR_f²(R_f²は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基))0~15モル%未満からなるポリマー鎖である請求項2~4のいずれかに記載のOA機器用部材。

【請求項6】 前記パーフルオロ系フッ素樹脂(b)が、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体またはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体である請求項2~5のいずれかに記載のOA機器用部材。

【請求項7】 前記パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)/パーフルオロ系フッ素樹脂(b)の重量比が18/82~1/99である請求項2~6のいずれかに記載のOA機器用部材。

【請求項8】 OA機器用部材がロールまたはベルトである請求項1~7のいずれかに記載のOA機器用部材。

【請求項9】 基材に直接または基材を被覆している弹性層上に前記パーフルオロ系フッ素ポリマー(I)のチューブまたはフィルムを被覆してなる請求項1~8のいずれかに記載のOA機器用部材。

【請求項10】 前記エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAがパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位を含有しており、該パーフルオロ(アルキルビ

ニルエーテル)単位が前記パーフルオロ系フッ素ポリマー(I)中に0.1~7重量%含有されている請求項2~9のいずれかに記載のOA機器用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性および非粘着性を保持しながら用紙の搬送に適した動摩擦係数を有するOA機器用部材、特に定着または加圧ロールまたはベルトに関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素樹脂やフッ素ゴムなどの含フッ素材料は、それらの特異な性能を利用して、種々の分野で各種の材料として使用されている。そうした分野として、特に含フッ素材料が重要な役割を果たしている分野としてOA機器の分野がある。

【0003】この分野では從来、印刷機用ロール、プラテンロールなどにはウレタンゴム、EPゴム、シリコーンゴムなどが使用されており、また、電子写真複写機の定着用ロールとしては、シリコーンゴムロールあるいはフッ素ゴムロールなどが知られている。しかしながら、これらは離型性トナーを使用した場合においても、離型性(トナー非粘着性)が充分でないため、フッ素樹脂を被覆した非弹性ロール、あるいは弹性ロール表面にフッ素樹脂吸縮チューブなどを被覆したものなどが提案されている。さらに、弹性ロール表面にフッ素ゴムとフッ素樹脂粉末の混合物を塗布、焼き付けし、表面にフッ素樹脂粉末層を形成したもの(特公平1-36622号公報)、フッ素ゴムとフッ素樹脂粉末を塗布、焼き付け後さらにフッ素樹脂粉末を塗布しフッ素樹脂層を形成したもの(特公平6-100876号公報)なども提案されている。

【0004】また、電子写真複写機における定着操作に際して、定着ロールの離型性を改善するために離型油、一般にはシリコーン油を塗布することが行なわれているが、その場合、シリコーン油が内部に浸透して定着ロールが膨潤するのを防止するために、弹性ロール表面にフッ素樹脂吸縮チューブなどを被覆したもの、あるいは特開平1-205188号公報などに記載のように、芯金上にシリコーンゴム層、フッ素ゴム層あるいはフルオロシリコーンゴム層、シリコーンゴム層を順次設けた定着ロールが提案されている。

【0005】また、特開昭62-285839号公報には、本発明者らによって、耐熱性エラストマー材を、フィブリル化されたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、特に延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンに含浸、接合させた被覆層を芯金上に形成した弹性ロールが提案されている。

【0006】ところで、ウレタンゴム、EPゴム、シリコーンゴムなどを使用した印刷機用ロール、プラテンロールなどにおいては、ロールの弹性は良好であるが、離

型性の面では必ずしも良好なものとはいひ難く、そのため、トナーの付着、紙粉の付着による印刷物の汚染、紙の搬送時における紙のロールへの巻き付きなどのトラブルが発生するという問題があった。

【0007】たとえばPTFEやテトラフルオロエチレン-パーカルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）といったパーカルオロ系フッ素ポリマーは耐熱性や非粘着性に優れており、機械的強度も大きな表面層を形成するが、一方、動摩擦係数が低いためロールやベルト間でスリップが生じたり、用紙搬送時に紙がスリップして画像不良が生じることがある。

【0008】こうしたスリップを防止するために動摩擦係数の高いシリコーンゴムや非パーカルオロ系フッ素ゴムを使用したり、非パーカルオロ系フッ素ゴムとフッ素樹脂とのブレンド物、またはエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）やテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリド三元共重合体（THV）とPFAとのブレンド物を使用することが提案されているが（特開平8-267614号公報、特開平10-39667号公報など）、非パーカルオロ系フッ素樹脂に劣っており、トナーの付着防止、紙粉や紙に含まれる添加剤の堆積の減少などの点で不充分である。

【0009】さらにETFEやTHVとPFAなどのフッ素樹脂とをブレンドして高い動摩擦係数の材料を得ようとすると、フッ素樹脂の配合量を少なくする必要があり、折角のフッ素樹脂の強度を活かせない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の上記のようなOA機器の分野で問題となっている点に対応できる部材を提供することを目的とする。

【0011】なかでも、電子式定着・感光部用途のOA機器ロール用の材料に好ましく用いることができ、特に定着ロールやベルト、加圧ロールやベルトに用いることによって優れた定着性・発色性と耐油性、トナー非粘着性、用紙剥離性を兼ね備え、さらに耐熱性、非粘着性、耐久性、耐摩耗性をロール表面に与え得るOA機器用部材を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、200°Cにおける引張り強度が9 MPa以上で24°Cにおける動摩擦係数が0.4以上であるパーカルオロ系フッ素ポリマー（I）の層を表面層として有するOA機器用部材に関する。

【0013】前記パーカルオロ系フッ素ポリマー（I）としては、（a）エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBを有するパーカルオロ系多元セグメント化ポリマーおよび（b）結晶融点またはガラス転移点が150

°C以上、さらには250°C以上であるパーカルオロ系フッ素樹脂のブレンド物であることが好ましい。

【0014】前記パーカルオロ系多元セグメント化ポリマー（a）は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAが、テトラフルオロエチレン（TFE）50～85モル%とパーカルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）および／またはヘキサフルオロプロピレン（HFP）15～50モル%とからなるパーカルオロポリマー鎖であることが好ましい。

【0015】また、前記パーカルオロ系多元セグメント化ポリマー（a）中に含まれる非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBとしては、TFE 85モル%を超える100モル%以下および式（1）：

$$CF_2 = CF - R_f^1 \quad (1)$$

（式中、R_f¹はCF₃またはOR_f²（R_f²は炭素数1～5のパーカルオロアルキル基））0～15モル%未満からなるパーカルオロポリマー鎖であることが好ましい。

【0016】パーカルオロ系フッ素樹脂としてはTFE-PAVE共重合体（PFA）、TFE-HFP共重合体（FEP）などが好ましく、特にPFAが強度の点から好ましい。

【0017】前記パーカルオロ系多元セグメント化ポリマー（a）/パーカルオロ系フッ素樹脂（b）の重量比は、18/82～1/99とすることが好ましい。

【0018】これらのOA機器用部材は、OA機器用のロールまたはベルトとして好適である。

【0019】本発明のロールまたはベルトは、たとえば基材に直接または基材を被覆している弹性層上に前記パーカルオロ系フッ素ポリマー（I）のチューブまたはフィルムを被覆することにより製造できる。

【0020】本発明はまた、前記エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAがPAVE単位を含有しており、その含有量が前記パーカルオロ系フッ素ポリマー（I）中に0.1～7重量%、さらには0.1～5重量%含有されているOA機器用部材にも関する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明におけるOA機器用部材の表面層を構成するパーカルオロ系フッ素ポリマー（I）は、200°Cにおける引張り強度が9 MPa以上で、かつ24°Cにおける動摩擦係数が0.4以上のものである。

【0022】200°Cでの引張り強度を9 MPa以上とすることにより、定着やその後の加圧時の操作温度（150～230°C）において充分な強度が得られる。好ましい200°Cでの引張り強度は10 MPa以上、さらには12 MPa以上である。

【0023】24°Cでの動摩擦係数を0.4以上とすることにより、表面層に適度な摩擦抵抗を付与でき、ロールやベルト間のスリップ、搬送時の用紙のスリップを防止することができる。好適な24°Cにおける動摩擦係数

は0.4以上、1.5以下、さらには0.4~1.0である。

【0024】こうした特性を与えることのできるパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)としては、特に(a)エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBを有するパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーおよび(b)結晶融点またはガラス転移点が150°C以上、さらには250°C以上であるパーフルオロ系フッ素樹脂のブレンド物が好ましい。

【0025】まず、(a)成分であるパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーについて説明する。

【0026】このパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーは1分子中にエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントA(以下、「エラストマー性セグメントA」という)と非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントB(以下、「非エラストマー性セグメントB」という)がブロックやグラフトの形態で結合したパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーであることが重要である。

【0027】本発明においてエラストマー性セグメントAと非エラストマー性セグメントBとをブロックやグラフトなどの形態でつなぎ、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマーとする方法については、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭58-4728号公報などに示されたブロック型のパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭62-34324号公報に示されたグラフト型のパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

【0028】とりわけ、セグメント化率(ブロック化率)も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーが得られることから、特公昭58-4728号公報、高分子論文集(Vo1.49, No.10, 1992)記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合成されたブロック型のパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーが好ましい。

【0029】一方、エラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体との単なる混合物を用いたものは、混合するそれぞれの重合体の種類、混合性、相溶性などによって異なるが、一般的に機械的特性(特に高温時)が不充分となったり、耐摩耗性が低下したり、柔軟性が低下したり、耐久性が低下したりする。

【0030】これに対し、本発明のようにエラストマー性セグメントAと非エラストマー性セグメントBをブロックやグラフトなどで結合させてパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーとしたものとパーフルオロ系フッ素樹脂とを混合したものは、上記のエラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体とを単に混合したものなどに比べて、耐熱性、機械的特性(特に高温時)などが向上し、ロール用とした場合も耐熱性、耐

久性、耐摩耗性をより効果的に改善できるものである。

【0031】また一方、フッ化ビニリデンを主成分としたエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素熱可塑性ゴムの被覆層を外周面に設けたゴムロールが提案されている(実公平2-15873号公報)。これらは含フッ素セグメント化ポリマーを用いていても、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがバーハロオレフィン単位を主成分としていないため、耐熱性、非粘着性が不充分である。

【0032】さらにヨウ素移動重合法において、エラストマー性セグメントAの構成単位をパーフルオロオレフィン単位とすることにより、非エラストマー性セグメントB用の単量体とのブロック共重合反応が規則的に均一に進行し、非エラストマー成分が結合しないエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのみからなる分子や結合しても分子量の低い非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントなどの目的外の生成物量を大幅に少なくできる。このようにして得られたパーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)を用いてパーフルオロ系フッ素樹脂(b)と混合した本発明で使用できるパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)は、機械的特性、耐熱性、高温での機械的特性、耐磨耗性に優れており、さらにこれらを用いた成形品が各種製品の材料、たとえばOA機器用耐熱材料、特にOA機器ロールまたはベルト用として有用であることを見出した。

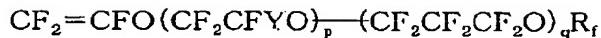
【0033】またさらに、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)とパーフルオロ系フッ素樹脂(b)とを混合することによって、非パーフルオロ系エラストマー性含フッ素重合体とパーフルオロ系フッ素樹脂(b)の単なるブレンド物や、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)のみからなるものに比べて、非粘着性、特に汚れの取れやすさにおいて優れている。

【0034】本発明においては、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)中のエラストマー性セグメントAによって、大きな動摩擦係数と良好な柔軟性が与えられる。特にOA機器ロールまたはベルト用とした場合、パーフルオロ系フッ素ポリマー(I)全体の弾性率が150°Cで $7 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であること、さらに150°Cで $5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であることが特に好ましく、それによって高画質化、カラー化に向かう定着ロールまたはベルトの用途においても良好な定着性、発色性を与えうる。

【0035】エラストマー性セグメントAの構成単位として使用可能なパーフルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)〔アルキル基の炭素数は1~5〕(PAVE)、

【0036】

【化1】



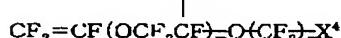
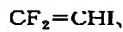
【0037】(式中、YはFまたはCF₃、R_fは炭素数1～5のパーアルオロアルキル基、pは0～5の整数、qは0～5の整数、ただし p+q ≥ 1)などのパーアルオロビニルエーテル類、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などがあげられ、これらのうちからエラストマ一性をもつ組合せと組成のものが使用できる。なお、パーオキサイド加硫やポリオール加硫、ポリアミン加硫やその他の硬化反応のために硬化部位を与える単量体や他材との接着性などの機能付与のための官能基含有単量体を10モル%以下、導入してもよい。

【0038】本発明で用いるパーアルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)において、エラストマ一性セグメントAとは、ガラス転移点が25°C以下のセグメントを示し、一般的には非晶性である。具体的には好ましい組成としては、たとえばTFE/PAVE/硬化や接着機能を与える単量体があげられ、その好ましい組成は50～85/15～50/0～10モル%、特に50～80/20～50/0～5モル%である。

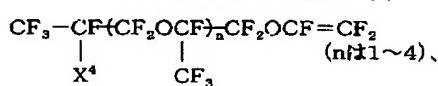
【0039】硬化部位を与える単量体としては、たとえばフッ化ビニリデン、CX₂=CX-R_f³CHR I (式中、XはH、FまたはCH₃、R_f³は1個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオローまたはパーアルオロアルキレン基、またはフルオローまたはパーアルオロオキシアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーアルオロポリオキシアルキレン基、RはHまたはCH₃)で示されるヨウ素含有単量体、

【0040】

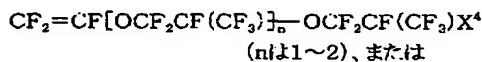
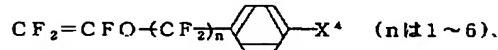
【化2】



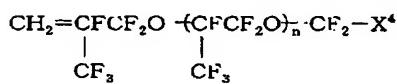
(式中、mは0～5、nは1～3)、



X⁴ CF₃ (nは1～4)、



(nは1～2)、または



CF₃ CF₃

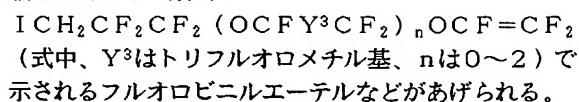
【0041】[X⁴はCN、COOHまたはCOOR

¹(R¹は炭素数1～10のフッ素原子を含んでいてもよいアルキル基)である]で示されるニトリル基含有単量

体、ヨウ素含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられ、通常、ヨウ素含有単量体、ニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体などが好適である。

【0042】ヨウ素含有単量体としては、パーアルオロビニルエーテル化合物がその共重合性から好適である。たとえばパーアルオロ(6,6ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン)や、パーアルオロ(5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン)などが好適である。

【0043】そのほか特公平5-63482号公報に記載されている一般式:



【0044】また、アルミニウム、ステンレススチールなどの金属やシリコーンゴム、ポリイミドなどの有機材料などの他材との接着性などの機能を与える単量体としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸誘導体、スルホン酸、スルホン酸誘導体、エポキシ基、アセチル基などを有する含フッ素単量体または、フッ素不含単量体などがあげられる。

【0045】なかでも本発明で用いるパーアルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)において、OA機器ロール、特に定着ロール、加圧ロールのソフトロール用に利用するのに充分な柔軟性を与えるためには、エラストマ一性セグメントA部分のガラス転移点が10°C以下であることが好ましい。

【0046】エラストマ一性セグメントAはフッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法で製造できる(特公昭58-4728号公報、特開昭62-12734号公報)。

【0047】たとえば実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、前記パーアルオロレフィンと、要すれば硬化部位を与える単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行なう方法があげられる。

【0048】用いるジヨウ素化合物の代表例としては、たとえば1,3-ジヨードパーアルオロプロパン、1,4-ジヨードパーアルオロブタン、1,3-ジヨード-2-クロロパーアルオロブロパン、1,5-ジヨード-2,4-ジクロロパーアルオロベンタン、1,6-ジヨードパーアルオロヘキサン、1,8-ジヨードパーアルオロオクタン、1,12-ジヨードパーアルオロドデカンおよび1,16-ジヨードパーアルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1,2-ジヨードエタンである。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合せて使用することもできる。なかでも、1,4-ジヨードパーアルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量

は、エラストマー性セグメントA全重量に対して0.01~1重量%である。

【0049】本発明におけるエラストマー性セグメントAの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機および無機の過酸化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)があげられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

【0050】乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中におこる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の使用量は、添加された水の約0.05~2重量%が望ましく、特に0.2~1.5重量%が望ましい。

【0051】本発明で使用するモノマー混合ガスは、カルブ(G.H.Kalb)ら、アドヴァンシーズ・イン・ケミストリー・シリーズ(Advances in Chemistry Series.)129, 13(1973)に記載されるように、爆発性を有するので、重合装置には着火源となるスパークなどが発生しないように工夫する必要がある。また、その意味からは、重合圧力はできる限り低く抑えることが好ましい。

【0052】重合圧力は、広い範囲で変化させることができる。一般には、0.5~5 MPaの範囲である。重合圧力は、高い程重合速度は大きくなるため、生産性の向上の観点から、0.8 MPa以上であることが望ましい。

【0053】かくして得られるエラストマー性セグメントAは数平均分子量が5,000~750,000、特に20,000~400,000のものが、得られるパーカーフルオロ系多元セグメント化ポリマー全体への柔軟性の付与、弾性の付与、機械的物性の付与の点から好ましい。

【0054】このようにして得られるエラストマー性セグメントAの末端部分はパーカーハロ型となっており、非エラストマー性セグメントBのブロック共重合の開始点となるヨウ素原子を有している。

【0055】本発明において非エラストマー性セグメントBとしては、前記エラストマー性を有しておらずかつパーカーフルオロ系であれば基本的には限定されず、非エラストマー性セグメントBをブロック共重合することにより得ようとする特性・機能に合わせて選択すればよい。

【0056】非エラストマー性セグメントBを構成する単量体のうち含フッ素単量体としては、たとえばTFE、PAVE、HFP、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{X}^3$ (p

は2~10の整数、 X^3 はF)、パーカーフルオロ-2-ブテンなどのパーカーハロオレフィン類の1種または2種以上があげられる。

【0057】具体的には、 $\text{TFE}/\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f^1$ (非エラストマー性を示す組成範囲、すなわち、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f^1$ が15モル%未満、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数1~5のパーカーフルオロアルキル基)などがあげられる。

【0058】なかでも、たとえばOA機器の分野における定着ロールまたはベルト用材料など、耐熱性、耐摩耗性を必要とする場合の非エラストマー性セグメントBは、結晶融点が150°C以上であることが好ましく、また特に高速機の複写機やプリンター用の定着ロールまたはベルト材料に適用するためには、特に結晶融点が250°C以上であることが好ましい。特に耐熱性や非粘着性、耐摩耗性の良好な点で、パーカーフルオロオレフィンを構成単位とした非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントとする。

【0059】具体的には本発明のパーカーフルオロ系多元セグメント化ポリマー中の非エラストマー性セグメントBとしては、TFE 85モル%を超え100モル%以下および式(1) :

$$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f^1 \quad (1)$$

(式中 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数1~5のパーカーフルオロアルキル基)) 0~15モル%未満からなるポリマー鎖であるものが特に好ましい。このものは、たとえばOA機器ロール、定着用ロールに用いた場合、優れた耐熱性、耐摩耗性とともに、トナーなどの非粘着性にも優れた性能を示す。

【0060】本発明のパーカーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)の分子末端のヨウ素原子は種々の方法により別の原子、有機基などに変換することができる。

【0061】たとえば、本発明におけるパーカーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)をフッ素ガスにより処理することによって分子末端をフッ素化し、 $-\text{CF}_3$ 基とすることができます。それによって、パーカーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)の非粘着性、耐熱性、耐油性、耐薬品性をさらに向上させることができる。

【0062】フッ素ガス処理は、パーカーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)をフッ素ガスと通常50~250°C、好ましくは200°Cまでの温度で1~10時間、好ましくは2~5時間接触させることによって行なう。圧力は0.1~1 MPa·G(1~10 kgf/cm²G)の範囲でよいが通常大気圧で行なわれる。用いるフッ素ガスは純粋なフッ素ガスを用いてもよいが、安全性の面から窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの不活性ガスで2~25容量%、好ましくは7~15容量%に希釈したガスが好ましい。

【0063】フッ素ガスと接触させる際、パーカーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)は、粉末状、ペレッ

ト状、フレーク状のいずれの形状であってもよく、さらにフィルムやチューブ、その他の成形品の形状としてからフッ素化処理することも可能である。

【0064】また、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)中の非エラストマー性セグメントBにおいても、必要に応じてまたセグメント化ポリマー自体の構造に対して、官能基含有モノマーの共重合により、またはセグメント化ポリマーの末端基の反応により、当該セグメント化ポリマー中にカルボキシル基やその誘導体、ヒドロキシル基、スルホン酸基やその誘導体、エポキシ基などを導入することができ、それによって基材との密着性、架橋反応性、充填材などとの親和性を向上させることができ、その他の種々の機能も付与できるものである。

【0065】非エラストマー性セグメントBのブロック共重合は、エラストマー性セグメントAの乳化重合に引き続き、单量体を非エラストマー性セグメントB用に変えることにより行なうことができる。

【0066】非エラストマー性セグメントBの数平均分子量は、1,000～1,200,000、好ましくは3,000～600,000と広い幅で調整できる。

【0067】かくして得られるパーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)は、エラストマー性セグメントAの両側に非エラストマー性セグメントBが結合したポリマー分子(B-A-B)、エラストマー性セグメントAの片側に非エラストマー性セグメントBが結合したポリマー分子(A-B)を主体とするものであり、非エラストマー性セグメントBが結合していないエラストマー性セグメントAのみのポリマー分子(C)は、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー中のセグメントAとポリマー分子(C)との合計量に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

【0068】このポリマー分子(C)が20重量%を超えて存在するものをパーフルオロ系フッ素樹脂(b)と混合すると、これを用いた製品や部品の機械的物性、耐摩耗性が低下したりする。特に150℃以上という高温化するOA機器用ロールまたはベルトに用いた場合、特に高温での耐摩耗性が低下する。

【0069】パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)中のエラストマー性セグメントAと非エラストマー性セグメントBの存在比率は、目的とする製品および部品、たとえばOA機器用途の使用部材、ロールまたはベルト種類、要求特性などにより適宜選択され、また各セグメントの組成によって異なってくるが、エラストマー性セグメントA：非エラストマー性セグメントBが5:95～99:1(重量%)の範囲から好ましく選ばれる。その中でも特に柔軟性と耐熱性、耐摩耗性を兼ね備える必要のある定着部のロール用材料用として用いる場合は、エラストマー性セグメントA：非エラストマー性セグメントBが20:80～98:2(重量%)であ

ることが好ましく、さらに50:50～98:2(重量%)であることが好ましい。

【0070】また、たとえばOA機器ロールまたはベルト用として用いた場合、エラストマー性セグメントAの存在比率が少なすぎると柔軟性が不足し、動摩擦係数も低くなり、定着性、発色性が不足したりする。また非エラストマー性セグメントBの存在比率が少なすぎると動摩擦係数は高くなるが、耐熱性、高温での使用時の機械的物性、耐摩耗性が不足する傾向があるが、成形加工性の観点から、非エラストマー性セグメントBを30重量%以下とするときには、成形加工性、特に溶融成形性、溶融押出成形性、射出成形性の点で優れたセグメント化ポリマー(a)を提供することができ、特に溶融押出成形性に優れているので、厚さ10～500μm程度の薄い膜厚で平滑な表面を有するチューブやフィルムを製造することができる。この点からは、さらにセグメントA：セグメントBを70:30～98:2(重量%)とすることが好ましい。

【0071】またエラストマー性セグメントAに硬化部分を導入して架橋点を設けた場合、加硫(架橋)を公知の有機過酸化物によるパーオキサイド加硫や公知の多価アルコール類によるポリオール加硫、公知の多価アミン化合物によるポリアミン加硫などにより行なうことができる。

【0072】その他有機スズ化合物によりトリアジン環を形成させるトリアジン加硫(たとえば特開昭58-152041号公報参照)、同じくニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、ビスマスアミノフェノールによりオキサゾール環を形成させるオキサゾール加硫(たとえば、特開昭59-109546号公報参照)、テトラアミン化合物によりイミダゾール環を形成させるイミダゾール加硫(たとえば、特開昭59-109546号公報参照)、ビスマスアミノチオフェノールによりチアゾール環を形成させるチアゾール加硫(たとえば、特開平8-104789号公報参照)などによつても行なうことができる。

【0073】つぎに(b)成分であるパーフルオロ系フッ素樹脂について説明する。このパーフルオロ系フッ素樹脂(b)は、もちろん前記パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)と異なる物質である。

【0074】パーフルオロ系フッ素樹脂(b)は結晶融点またはガラス転移点が150℃以上のものであり、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)の優れた非粘着性、機械的特性を低下させないで、さらに耐熱性や特に高温での機械的特性を改善する能力を有するものである。

【0075】パーフルオロ系フッ素樹脂は、本発明の目的、用途により上記の特性をもつものから適宜選択されるが、OA関連機器のロールなどの表面材料や成形材料に利用する場合、結晶融点またはガラス転移点が150

°C以上、さらに好ましくは250°C以上のものが好ましい。

【0076】そのなかでも優れた耐熱性、非粘着性、耐薬品性、低摩擦性を有し、パーフルオロ系フッ素ポリマー(I)にも同様な性質を与えるパーフルオロ系フッ素樹脂、特にPTFE、PFAの1種または2種以上がとくに好ましくあげられる。

【0077】本発明におけるパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)において(a)成分と(b)成分の好ましい重量比は、(a)/(b)が1/99~18/82の広い範囲で選定できる。

【0078】また、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)とパーフルオロ系フッ素樹脂(b)との組合せは任意であるが、特にパーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)中の非エラストマーリ性セグメントBと同種または類似の組成のパーフルオロ系フッ素樹脂(b)を選択するときは、両成分の相溶性が優れる点で好ましい。

【0079】たとえばつぎの組合せが好ましい。

(a) パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー
セグメントA: TFE-PAVE (PAVE 30~50モル%) 共重合ユニット

セグメントB: TFE-PAVE (PAVE 0.5~5モル%) 共重合ユニット

(b) パーフルオロ系フッ素樹脂
PFA

からなる組成物。

【0080】本発明で使用する200°Cにおける引張り強度が9MPa以上で24°Cにおける動摩擦係数が0.4以上のパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)は、好ましくは前記パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)とパーフルオロ系フッ素樹脂(b)をそれらの組成に併せて任意の割合で混合することで得られる。しかし、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)中のエラストマーリ性セグメントAの比率が増加するとセグメント化ポリマー(a)の強度が低下するため、最適な態様は、エラストマーリ性セグメントAをTFEとPAVEのポリマー鎖とし、パーフルオロ系フッ素ポリマー(I)全体に占めるエラストマーリ性セグメントA中のPAVEの割合を0.1~7重量%、さらには0.1~5重量%とする。エラストマーリ性セグメントA中のPAVEの全体に占める割合が0.1重量%より少なくなると、目的とする表面層の動摩擦係数が小さくなり、一方7重量%を超えると強度が低下する。

【0081】かかるエラストマーリ性セグメントA中のPAVEが全体に占める割合を調整する方法としては、エラストマーリ性セグメント中のPAVE単位を増減する方法、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)とパーフルオロ系フッ素樹脂(b)との混合割合を変える方法がある。

【0082】本発明の各成分の混合は、たとえば溶融加工できないパーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)やパーフルオロ系フッ素樹脂(b)(たとえばPTFEまたはPTFE系共重合体)を主成分とする組成物の場合、充填剤入りPTFEの通常の混合方法でよく、たとえばタンブラー・ミキサー、ヘンシェル・ミキサーなどの混合機によって混合してうることができ、圧縮成形などの成形原料に供される。また、溶融加工可能なパーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)やパーフルオロ系フッ素樹脂(b)(たとえばPFA、FEP、EPAなど)が主成分となる場合、溶融混合して調製することが好ましく、溶融混合する場合、溶融混合する装置としては、混合ロール、バンバリー・ミキサー、ブレーベンダーミキサー、押出機などがあげられるが、なかでも押出機が、混練力がより大きくパーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)とパーフルオロ系フッ素樹脂(b)とのブレンド時に分散性の向上がより一層期待できる点で、また、材料の製造時の生産性が良好である点で好ましい。押出機としては、単軸または二軸以上のスクリューを有するものなどが使用できるが、とくに二軸押出機を使用するのが、より混練力が大きいためより分散性のよい組成物が得られる点で、また、混練力を自由に制御できる点で好ましい。

【0083】これらの溶融混合によって、組成物は、一般にペレットの形態とされたうえ、チューブ押出し、フィルム押出しなどの溶融押出成形用および射出成形用の成形材料として用いられる。

【0084】本発明のパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)には、用途、目的に応じて種々の充填剤を混合してもよい。

【0085】なかでも複写機、プリンターなどの定着ロールに代表されるOA機器用部材としてのロールまたはベルト用の材料として用いる場合は、主としてロールまたはベルト表面に導電性を付与できるような充填剤が混合される。

【0086】導電性を付与するための充填剤としては、カーボンブラック(ケッテン、アセチレンなど)類; PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、膨張化黒鉛粉碎品などのカーボン類; よびこれらカーボン類を完全または部分的にフッ素化したフッ化カーボン類; Ag、Ni、Cu、黄銅、銀メッキ銅、Zn、Al、ステンレススチールなどの金属類(粉末状、フレーク状、繊維状など); SnO₂(Sbドープ)、In₂O₃(Snドープ)、ZnO(AIドープ)などの微粒子状の金属酸化物類; フェライト類; チタン酸バリウムなどの高誘電体などがあげられる。

【0087】導電性を付与できる充填剤の添加量は、使用するOA機器ロールまたはOA機器ベルトなどの目的とする表面抵抗値または体積固有抵抗値によって、さらには用いる導電性充填剤の種類によって適宜選択される

が、本発明におけるパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)と充填剤からなる組成物全体に対し0.1~40重量%程度、好ましくは1~30重量%である。

【0088】なかでも部分的にフッ素化したカーボンが抵抗値を $10^8\sim 10^{13}\Omega\text{cm}$ の狭い範囲に安定してコントロールできることから、また、フッ素ポリマーの非粘着性を低下させないで導電性を付与できることから好ましい。

【0089】部分的にフッ素化したカーボンとしては、カーボンブラック、炭素繊維、石油コークス、黒鉛粉などの炭素材料をフッ素化したものが好ましい。

【0090】これらのうち、カーボンブラックをフッ素化して得られるフッ素化カーボンブラック、特に炭素原子に対するフッ素原子の比F/Cが0.1以上0.0未満、とりわけ0.1以上0.5未満であるフッ素化カーボンブラックが好ましい。

【0091】フッ素化カーボンブラックのF/Cが0.1未満のときは、フッ素化の効果が不充分であり、フッ素化前の炭素材料のもつ問題点、すなわち、配合量に対する抵抗の変化率が非常に大きく導電性のコントロールが困難であること、また、発達したストラクチャーのためフッ素化カーボンブラックの分散が不均一となり、得られる組成物が硬くなるといった問題点がそのまま残る。F/Cが1.0以上のときは、目的とする導電性を組成物に付与することができない。

【0092】なお、F/Cはつぎのようにして測定される。フッ素化カーボンブラックを助燃剤Na₂O₂およびポリエチレンフィルムとともに沪紙に包みこみ、酸素を充填した密閉フラスコ内で燃焼し、発生したフッ化水素をフッ化物イオンメータ(オリオン社製：イオンアナライザ901)を用い、常法により測定する。この値からフッ素含有量を算出する。得られたフッ素含有量に基づいてF/Cを算出する。

【0093】かかるフッ素化カーボンブラックはポリ(カーボンモノフルオライド)が主成分をなすものであり、平均粒径0.01~50μm、好ましくは0.01~1μmのカーボンブラックをフッ素ガスによりフッ素化したものが好ましい。平均粒径が50μmを超える炭素材料、たとえば石油コークス、黒鉛粉末、炭素繊維などを原料として得られるフッ素化カーボンブラックは、樹脂に導電性および非粘着性を付与するための量を多くしなければならず、得られる組成物に表面粗度の上昇、機械的強度の劣化、抵抗率の不均一などの不都合が生ずる傾向にある。

【0094】フッ素化カーボンブラックの炭素材料として適するものは前記の平均粒径を有するカーボンブラックである。カーボンブラックとしては、たとえばゴム用ファーネスブラック(たとえば旭カーボン(株)製の旭#55など)、カラー用チャネルブラック(たとえばコロンビアカーボン社製のレーベン7000)、サーマル

ブラック(コロンビアカーボン社製のセバカーボMT-1C)などの市販のものが使用できる。

【0095】カーボンブラックのうち、とくに一般に導電性カーボンブラックと称されているものが好ましい。導電性カーボンブラックは、平均粒径が小さい(平均粒径0.1μm以下)、表面積が大きい(N₂表面積50m²/g以上)、ストラクチャーが発達している(吸油量100cc/g以上)、不純物が少ない(灰分0.1%未満)、グラファイト化が進んでいる、という факторで定義されるものであり、比較的小ない配合量で材料に導電性を付与できるため、広く使用されているものである。具体例としては、たとえばケッテンブラックEC、ケッテンブラックEC-600JD(以上、ケッテンブラックインターナショナル(株))、ブラックパールズ2000、バルカンXC-72、CSX-99(以上、キャップラック(株))、デンカブラック(電気化学工業(株))、コンダクテックス950(コロンビアカーボン(株))などが市販されている。

【0096】フッ素化カーボンブラックは、こうした炭素材料を200~600°Cの範囲の温度で、より好ましくは300~500°Cの範囲の温度でフッ素ガスと接触させることによって得られる。この範囲より低い反応温度では、フッ素化反応の進行が遅い、フッ素化度が上がりにくい、熱安定性が充分ではない、フッ素化カーボンブラック特有の非粘着性、潤滑性などの特性が発揮されない、といった問題が起こる。逆に、この範囲よりも高い反応温度では熱分解反応がおこりやすく、得られるフッ素化カーボンブラックの収率が低くなる。また、ときとして急激な熱分解反応が生じ爆発にいたることがあるので充分注意する必要がある。

【0097】反応に使用するフッ素ガスはチッ素、アルゴン、ヘリウム、四フッ化炭素などの不活性ガスで希釈されていてもよく、フッ化水素を含んでいてもよい。また、反応は常圧で行なうことができるが、減圧下あるいは加圧下であっても何らしつかえない。

【0098】前記条件のほか、反応時間、フッ素ガス流量などは原料の炭素材料のフッ素との反応性や希望するF/C(フッ素含有量)に応じて適宜調節すればよい。

【0099】本発明のパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)と上記フッ素化されたカーボンとの配合割合は、目標とする抵抗値により適宜選択されるが、99/1~80/20(重量比、以下同様)である。フッ素化カーボンブラックが少なくなると添加した効果が充分得られず、多くなりすぎると引張強度などの機械的強度が低下する傾向にある。

【0100】さらに機械的物性や圧縮復元性を高めるための充填剤を混合してもよく、代表的なものとしてガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト繊維、チタン酸カリウム繊維などの繊維状の充填剤が好ましくあげられる。

【0101】つぎにパーフルオロ系フッ素ポリマー

(I) を用いて本発明の耐熱性および非粘着性を有する高い動摩擦係数を与えるOA機器ロールの表面層を作製する場合の具体的な構成例について示す。

【0102】構成例1

(i) アルミニウムやステンレススチールなどの金属からなる芯金。
(ii) エラストマーチセグメントAとしてTFE50～85モル%およびPAVE15～50モル%からなる単量体を共重合してなる分子量5,000～750,000の重合体鎖からなる1種または2種以上のセグメント75重量%以上と、非エラストマーチセグメントBとしてTFE85モル%を超え100モル%以下および式(1)

$$CF_2 = CF - R_f^1 \quad (1)$$

(式中、 R_f^1 はCF₃または-OR_f² (R_f^2 は炭素数1～5のパフルオロアルキル基)) 0～15モル%未満からなる単量体を重合してなる分子量3,000～1,200,000の重合体鎖からなる1種または2種以上のセグメント25重量%以下とからなるパフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a) 1～18重量%、および結晶融点またはガラス転移点が150℃以上のパフルオロ系フッ素樹脂(b) 82～99重量%からなるパフルオロ系フッ素ポリマー(I)。(i)に(ii)を外層として積層した定着部の定着ロールまたは加圧ロール。

【0103】構成例2

(i) アルミニウムやステンレススチールなどの金属からなる芯金。
(ii) 構成例1の(ii)(外層)に示したパフルオロ系フッ素ポリマー(I)に、導電性を付与できる充填剤を混合した組成物。(i)に(ii)を外層として積層した定着部の定着ロールまたは加圧ロール。

【0104】本発明で用いるパフルオロ系フッ素ポリマー(I)はシリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、EPDMなどの弾性層を芯金との中間層として施すことによりロール表面により柔軟性を与えることができ、より高画質化、高速時の紙搬送性に効果的に作用する。なかでも弾性層として、ゴム硬度で10～40度のもの、または10度以下(スポンジ状のものも含む)のものが選ばれる。

【0105】構成例3

(i) アルミニウムやステンレススチールなどの金属からなる芯金。
(ii) シリコーンゴム。
(iii) 構成例1の(ii)(外層)に示したパフルオロ系フッ素ポリマー(I)。(i)の芯金にシリコーンゴム層(iii)を積層し、その上に(iii)を最外層に積層した定着部の定着ロールまたは加圧ロール。

【0106】構成例4

(i) アルミニウムやステンレススチールなどの金属か

らなる芯金。

(ii) シリコーンゴム。

(iii) 構成例1の(ii)(外層)に示したパフルオロ系フッ素ポリマー(I)に導電性を付与できる充填剤を混合した組成物。(i)にシリコーンゴム層(ii)を積層し、その上に(iii)を最外層に積層した定着部の定着ロールまたは加圧ロール。

【0107】なお構成例1～4の各積層ロールの各層間には密着性、接着性を改善するための接着剤、プライマーなどを使用してもよい。

【0108】構成例3、4が好ましい例示である。通常これら定着部を構成する定着ロール、加圧ロールのいずれか一方、または両方にセラミックヒーターなどの加熱装置を備えており、トナーを軟化または融解させ、紙に画像を定着させる。本発明の材料はこの加熱装置に対しても充分な耐熱性を有するものである。

【0109】本発明で使用するパフルオロ系フッ素ポリマー(I)は、成形用材料としてシート状やフィルム状、チューブ状に成形でき、OA機器用部材、特にロールまたはベルトなどに使用される。その場合の成形方法は、一般に公知の成形方法が適用でき、パフルオロ系フッ素ポリマー(I)または、充填剤をブレンドしたパフルオロ系フッ素ポリマーの組成物を押出成形、射出成形、圧縮成形などにより、必要な形状に成形できる。

【0110】また、OA機器用ロールの他の製造法としてパフルオロ系フッ素ポリマー(I)からチューブを作製し、ロールの芯金を被覆する方法がある。なお、ここで言うチューブとはパフルオロ系フッ素ポリマー(I)をチューブ状に形成した筒状のことであり、前述のパフルオロ系フッ素ポリマー(I)で例示した好ましい具体例が同様に好ましく用いられる。

【0111】チューブのサイズは、目的、用途、使用方法によって異なり、限定されないが、通常内径約5～50mm、厚さ1mm以下のものが用いられ、とくに定着ロール、加圧ロールなどのOAロール用途には内径10～40mm、厚さ0.01～0.15μmであることが好ましい。

【0112】このチューブは、通常の溶融押出法によりチューブ状に製膜される。必要に応じて、延伸(1軸または2軸)してもよいし、熱収縮性を有していてもよい。

【0113】パフルオロ系フッ素ポリマー(I)のチューブまたはフィルムをロールまたはベルトに装着する場合、それらのチューブまたはフィルムにおけるロール(ベルト)の幅方向に垂直方向の200℃での引張り強度CDとロール(ベルト)の幅方向に平行方向の200℃での引張り強度MDが、MD>CDであり、かつCD>9MPaであることが好ましい。このような強度の関係を満たすことにより、ロールまたはベルトの耐久性が向上する。

【0114】チューブには必要に応じて、前述の導電性を付与する充填剤を混合してもよく、通常溶融押出によりチューブ成形される際の原料（ペレット状または粉末状）に、混練、ドライブレンドなどで導電性付与剤をあらかじめ混合したものを用いることで作製できる。

【0115】成形方法にもとくに制限はないが、一般には前記するように環状ダイスからの溶融押出成形が例示できる。すなわち1軸または多軸のスクリュー付き押出機によって、環状ダイスを通して、溶融押出されたフィルム筒状体をそのまま適当な冷却手段によって冷却しながら引き取るか、該環状ダイスの後にサイジング治具を使って、インサイドまたはアウトサイドに寸法・形状をさらに規制しつつ、常温または空気、水などの冷媒によって冷却して引き取ることが行なわれる。ここで筒状体内に空気を送るとか、引き取る場合に若干延伸を行なうとか、冷却を徐冷または急冷するなどの諸条件を取り入れることには何ら制約はない。

【0116】なお、チューブは、通常は1層で構成されるが、2層以上の多層であってもよい。かかる場合、各層のポリマーは、相互の相溶性とか、後述の特定条件下での加熱温度について充分検討し、選択することが必要である。なぜなら、各層で加熱処理温度が異なるからである。なお、成形は共押出法によるが、一層の場合と同様に特別な制約はない。

【0117】このチューブには必要ならば被覆される物品との接着性を向上させるために適宜の内面処理が行なわれる。好ましい内面処理としては化学的エッチング処理を例示でき、たとえばナトリウム系エッティング剤が好んで用いられる。こうした内面処理は化学的エッティングのほかに接着性の向上が期待されるものならば何でもよい。さらに内面を化学的エッティングした後にプライマー処理を行ない、さらに下地との接着性を向上させてもよい。

【0118】パーカーフルオロ系フッ素ポリマー(I)を用いて作製したチューブは高温で使用されるOA機器用のロール（とくに定着ロール、加圧ロール）に用いられ、ロール自体に優れた耐熱性と柔軟性を与えるし、このチューブをロール最外表面に施すことによって前記性能に加えて良好な非粘着性と適度な摩擦抵抗をも付与できる。

【0119】前記チューブを施してなるロールは、前述したとおりチューブを芯金に直接被覆したものであってもよいし、芯金とチューブの間にシリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、EPDMなどの弾性層を設けたものであってもよい。

【0120】このチューブは芯金に直接被覆してもロール表面に充分な柔軟性を与えるが、弾性層を間に設けることによってより一層の柔軟性をロール表面に与えることができ、OA機器用の定着ロール、加圧ロールに用いた場合、高画質化、高速時の紙搬送性の向上が達成で

きる。この場合、ゴム硬度10～30度程度の弾性層、または10度以下（スポンジ状も含む）の弾性層が好ましい。

【0121】またチューブとそれと接触する下地（芯金または弾性層）との接着性を付与するため、必要に応じて接着剤やプライマー処理が施される。その場合、前述のエッティングによる内面処理したチューブを用いることがより強度な接着力が得られる点で好ましい。

【0122】前記チューブを金属の芯金に直接施したロールを作製する方法は、公知の方法が適宜採用できるが、チューブ内面エッティング処理を行なった熱収縮性を有するチューブを用い、プライマー処理などを施した芯金にかぶせ、融点以下（たとえば150～200℃）で収縮させ固定した後、融点以上（たとえば320～400℃）で焼成し融着させるのが好ましい。

【0123】また、チューブと芯金の間に弾性層を設けたロールを作製する方法として、まず筒状成形体の内部に芯金と本発明のチューブとを間隔を置いて配置し、かつ筒状成形体の内表面とチューブの外表面とが接触するように配置しておき、前記した間に生ゴム、ラテックス、エラストマーなどを流し込み、必要ならば加硫することによりロールを得ることができる。もちろん、必要なときに筒状成形体から被覆されたチューブを含むロール部分を取り出しておかねばならない。この際、チューブの内表面にゴム部分と接触しやすいように予めエッティング処理、プライマー処理などを施しておいてもよい。また、あらかじめゴムロールを作製しておき、その表面に前記チューブを被覆してもよい。この際は、チューブとしては熱収縮性を有するものを使用する方がよい。このようにロールの製造法についてはとくに制限はない。

【0124】また、定着ロールや加圧ロールなどのOA機器用ロールに前述で得られたロールを利用する場合、必要に応じて表面を平滑にする工程を行なってもよい。

【0125】たとえば、得られたロールの表面を研磨し、平面粗度(R_a)を低下させることができる。好ましい R_a は $2\mu m$ 以下、より好ましくは $1.0\mu m$ 以下である。

【0126】

【実施例】つぎに本発明を製造例および実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる製造例および実施例のみに限定されるものではない。

【0127】製造例1（パーカーフルオロ系多元セグメント化ポリマーの製造）

エラストマー性セグメントAの合成

着火源をもたない内容積47リットルのステンレス製オートクレーブに、純水30リットルおよび乳化剤として $C_{12}F_{25}COONH_4$ 300g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩2.7gを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、200rpmで攪拌

しながら、50°Cに昇温し、TFE/パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)(32/68モル比)の混合ガスを、内圧が0.8MPa·G(8.0kgf/cm²G)になるように仕込んだ(混合モノマー780g)。ついで、過硫酸アンモニウム(APS)の37.2mg/m¹の濃度の水溶液100m¹を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0128】重合の進行により内圧が、0.7MPa·G(7.0kgf/cm²G)まで降下した時点で、ジヨウ素化合物I(CF₂)₄Iを18.21gとC₇F₁₅COONH₄の10重量%水溶液234gとを窒素圧にて圧入した。ついで圧力が0.8MPa·G(8.0kgf/cm²G)になるように、TFEを自圧にて60g、PMVE58g(TFE/PMVE=63/37モル比)をプランジャーポンプにて圧入した。以後、反応の進行にともない同様にTFE、PMVEを圧入し、0.7~0.8MPa·G(7~8kgf/cm²G)のあいだで、昇圧、降圧を繰り返した。

【0129】重合反応の開始から12時間後、TFEおよびPMVEの合計仕込み量が、5900gになった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固体分濃度16.0重量%の水性分散体を得た。

【0130】この水性分散体の一部を取り、凍結させ凝析を行ない、解凍後、凝析物を水洗、真空乾燥してゴム状重合体を得た。この重合体のムーニー粘度ML₁₊₁₀(140°C)は、58であった。

【0131】¹⁹F-NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE=61/39モル%であり、DSC分析により測定したT_g(中央値)は、2°Cであった。

【0132】非エラストマー性セグメントBとのブロック共重合:

上記と同じ内容積4.7リットルのステンレス製オートクレーブに、上記で得られた水性分散体3200gと、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)14.2gおよび純水400gを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、系内の温度を50°Cに保った。120rpmで攪拌を行なないながら、テトラフルオロエチレンを内圧0.55MPa·G(5.5kgf/cm²G)となるよう圧入した(テトラフルオロエチレン量400g)。

【0133】ついで過硫酸アンモニウム0.4gを水50m¹にとかした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

【0134】重合反応の進行にともなって圧力が低下するので、0.5MPa·G(5.0kgf/cm²G)まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで0.5MPa·G(5.5kgf/cm²G)まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0135】重合開始よりテトラフルオロエチレンが9

50g消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体6000gを得た。

【0136】得られた水性分散体中のポリマー濃度は18.3重量%であり、動的光散乱法で測定した粒子径は58nmであった。

【0137】ポリマーの得量の増加により計算された重合体全体に対する非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBの比率、すなわち、{(後重合で得られたポリマー得量)-(仕込んだポリマー量)}÷(後重合で得られたポリマー得量)×100は17重量%であった。

【0138】得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを洗浄、乾燥し、白色固体を得た。

【0139】この白色固体粉末を230°Cに保った電気炉中に入れ、炉内を窒素ガスで置換したのち20容量%のフッ素ガス(窒素ガス80容量%)を0.5リットル/分の流速で5時間流通させた。その後充分に窒素ガスで置換し冷却し、フッ素化したパーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(白色粉末)を得た。

【0140】得られたパーフルオロ系多元セグメント化ポリマー中の非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントBの組成は¹⁹F-NMR分析により、TFE/PPVE=98/2モル%であった。また、DSC分析により、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖のガラス転移点は2°Cであり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの結晶融点は282°Cと検知された。また、高化式フローテスターを用いて直径2mm、長さ8mmのノズルを用い、372°Cで予熱5分間、荷重0.5MPa(5kgf/cm²)でのメルトフローレートを測定したところ、4.9g/10分であった。

【0141】製造例2

製造例1においてエラストマー性セグメントをTFEとPMVEとの共重合割合を変えることにより、TFE/PMVEが70/30(モル比)のエラストマー性セグメントとしたほかは同様にして、パーフルオロ系多元セグメント化ポリマーを製造した。

【0142】実施例1

製造例1で製造したパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーの白色固体とPFA(ダイキン工業(株)製ネオフロンPFA AP220。結晶融点302°C)とを重量比で10/90にてドライブレンドしたのち二軸押出機(東洋精機(株)製のラボプラスミル)により350°Cで混練、押し出しを行ない、ペレット状のパーフルオロ系フッ素ポリマーを調製した。

【0143】得られたペレットを直径30mmのサイシングダイを設けた单軸押し出チューブ加工機(田辺プラスチック機械(株)製)を用いて肉厚50μmの薄膜チューブを製造した。

【0144】このチューブについてつぎの物性を調べ

た。結果を表1に示す。

【0145】(動摩擦係数) チューブから $70\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ のサンプル(厚さ $50\mu\text{m}$)を切り出す。このサンプルフィルムを摩擦抵抗試験機(新東科学(株)製のHEIDON-14型。平面子に静電複写用紙を巻き付けている)の移動台座上にアセトンで伸ばしながら固定する。検出器は、測定レンジ6V、バッファーメモリ500、フォース(force)400、サンプルレート1ms、トリガレベル2%にセットする。平面子に荷重1000gを掛け、サンプルフィルム(試験機の移動台座)の移動速度を6000mm/分にセットして24℃(常温)にて動摩擦抵抗測定試験を行ない、24℃(常温)における動摩擦係数のデータを取得する。評価としては200~400ms平均値を用いる。

【0146】(機械的特性)

引張強度: チューブをASTM-1467記載のダンベル状に切りとり、オリエンテック(株)製のテンション万能試験機を用い、クロスヘッドスピード500mm/分にて測定する。

【0147】(表面平滑性) 表面粗さ計(MITUTOYO製のSurftest SV-600)を用い、JIS B0601に準じてロール表面材料の算術平均粗さ(R_a)および10点平均粗さ(R_z)を測定する。

【0148】(実機評価) 静電複写機(セイコーフソン(株)製のLP1900)の定着ロールに上記チューブを被覆し、実際に静電複写を行ない、つぎの項目について調べた。

文字ズレ: 静電複写機で1000枚複写し(以下、「1000枚通紙テスト」という)、用紙ズレに原因があると考えられる画像不良が生じたものを×とし、生じなかつたものを○とする。

トナー非粘着性: 1000枚通紙テストにおいて、定着オフセットまたはロール上にトナー汚れが生じているものを×とし、生じていないものを○とする。

耐久劣化: 1000枚通紙テストの結果、ロールに割れやヒビなどの劣化が生じているものを×とし、生じていないものを○とする。

【0149】実施例2

パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)とPFAの混合比を5/95(重量比)としたほかは実施例1と同様にしてパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)を調製し、さらにチューブを製造して、各物性を測定した。結果を表1に示す。

【0150】実施例3

パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー(a)として実施例2で製造したパーフルオロ系フッ素ポリマーを使用し、このパーフルオロ系多元セグメント化ポリマーとPFAの混合比を15/85(重量比)としたほかは実施例1と同様にしてパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)を調製し、さらにチューブを製造して、各物性を測定した。結果を表1に示す。

【0151】比較例1

実施例1で使用したPFAを単独で用いて実施例1と同様にしてチューブを製造し、各物性を測定した。結果を表1に示す。

【0152】比較例2

実施例1で使用したPFAと非パーフルオロ系の熱可塑性エラストマー(ダイエルサーモT-530。ダイキン工業(株)製のダイエルサーモ)を90/10(重量比)で混合した材料を用いて実施例1と同様にしてチューブを製造し、各物性を測定した。結果を表1に示す。

【0153】比較例3

パーフルオロ系多元セグメント化ポリマーとPFAの混合比を20/80(重量比)としたほかは実施例1と同様にして比較用のパーフルオロ系フッ素ポリマーを調製し、さらにチューブを製造して、各物性を測定した。結果を表1に示す。

【0154】比較例4

実施例1で使用したPFAとセグメント化されていないパーフルオロ系エラストマー(TFE/PMVE(重量%)=61/39)を92/8(重量比)で混合した材料を用いて実施例1と同様にしてチューブを製造し、各物性を測定した。結果を表1に示す。

【0155】

【表1】

表 1

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
パーフルオロ系フッ素ポリマー (I)							
パーフルオロ系ソッセ樹脂 (b) (重量部)	90	95	85	100	90	80	92
パーフルオロ系多元セグメント化ポリマー (a) (重量部)	10	5	15	—	—	20	—
エラストマ-性セグメントA (組成: モル%)	TFE/PMVE (61/39)	TFE/PMVE (61/39)	TFE/PMVE (70/30)	TFE/PMVE (61/39)	TFE/PPVE (98/2)	TFE/PPVE (98/2)	
非エラストマ-性セグメントB (組成: モル%)	TFE/PPVE (98/2)	TFE/PPVE (98/2)	TFE/PPVE (98/2)	TFE/PPVE (98/2)	TFE/PPVE (98/2)	TFE/PPVE (98/2)	
(a) 中のBの比率 (重量%)	17	17	25	—	—	17	—
熱可塑性エラストマー (重量部)	—	—	—	—	10	—	8
パーフルオロエラストマ- (重量部)	—	—	—	—	—	—	4.2
(I) 中のPMVEの重量%	4.4	2.2	4.7	—	—	8.8	
チューブの特性							
動摩擦係数 (24°C)	0.55	0.48	0.50	0.15	0.45		
引張り強度 (200°C, MPa)	11	13	13	15	8		
平滑性							
R _a (μm)	0.31	0.25	0.28	0.22	0.41		
R _z (μm)	0.59	0.51	0.53	0.49	0.72		
実機評価							
文字ズレ	○	○	○	×	○		
トナー非粘着性	○	○	○	○	×		
耐久劣化	○	○	○	○	×		

【0156】

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明で使用するパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)の条件(200°Cにおける引張り強度が9 MPa以上で24°Cにおける動摩擦係数が0.4以上)を満たさない材料では、実機評価で満足のいく結果が得られていない。具体的には、PFA単独(比較例1)では強度は充分であるが表面の動摩擦係数が小さく平滑性が高くなりすぎて用紙スベリによる文字ズレを起こしてしまう。またPFAと熱可塑性エラストマーとの混合物(比較例2)およびPFAとパーフルオロエラストマーとの混合物(比較例4)では200°Cにおける引張り強度が小さいためトナー汚

れや耐久劣化が生じてしまう。さらにパーフルオロ系フッ素ポリマー(I)の混合割合を少なくて引張り強度を小さくした場合(比較例3)も、トナー汚れや耐久劣化が生じてしまう。

【0157】これらに対し、本発明の条件を満たす実施例1~3の材料では、文字ズレも起らず、トナー汚れも生じず、耐久性のあるロールを提供できている。

【0158】以上のとおり、本発明によれば、耐熱性および非粘着性を保持しながら用紙の搬送に適した動摩擦係数を有するOA機器用部材、特に定着または加圧ロールまたはベルトが提供できる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7	識別記号	F I	(参考)
G O 3 G 15/20	1 0 2	G O 3 G 15/20	1 0 2
	1 0 3		1 0 3
//(C08L 27/12		(C08L 27/12	
53:00)		53:00)	

(72)発明者 下野 武司
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(15) 02-194163 (P2002-194163A)

Fターム(参考) 2H033 AA14 BA12 BB05 BB14 BB29
BB30
3J103 AA02 AA13 AA14 AA32 AA33
AA51 AA69 BA01 BA41 EA05
FA01 FA07 FA12 FA18 FA23
GA02 GA66 GA68 HA03 HA04
HA05 HA12 HA13 HA15 HA33
HA37 HA43 HA53 HA54
4F071 AA26 AA27 AA75 AH16 BB06
BC05
4J002 BD151 BD161 BP032 GF00
GM01